

## ⑯公開特許公報(A)

平1-229894

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

D 21 H 1/28

識別記号

府内整理番号

A-7003-4L

⑬公開 平成1年(1989)9月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

④発明の名称 紙用塗工液組成物

⑪特願 昭63-47607

⑫出願 昭63(1988)3月2日

⑬発明者	五十嵐 久夫	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑬発明者	山中 茂生	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑬発明者	足立 学	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑬発明者	新ヶ江 滋	東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社 内
⑭出願人	日本合成ゴム株式会社	東京都中央区築地2丁目11番24号
⑮代理人	弁理士 館野 公一	

## 明細書

## 1. 発明の名称

紙用塗工液組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 主成分としての顔料ならびに顔料結合剤として下記アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)およびアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)とを含有してなる紙用塗工液組成物であつて、前記ラテックス(A)およびラテックス(B)の重量比が0.2:99.8~15:85の範囲であることを特徴とする紙用塗工液組成物。

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)：

エチレン性不飽和カルボン酸 10~60重量%  
エチレン性不飽和カルボン酸エステル  
10~90重量%

およびこれらと共に重合可能な他のビニル単量体  
0~80重量%  
から構成された単量体混合物 100重量部をセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカ

リ金属塩 0.5~5重量部の存在下に共重合させた  
共重合体ラテックス

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)：

共役ジオレフィン 30~70重量%  
エチレン性不飽和カルボン酸  
0.5~10重量%

およびこれらと共に重合可能な他のビニル単量体  
20~69.5重量%

で構成され単量体混合物を共重合させた共重合体ラテックス。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は紙用塗工液組成物において、優れた流動性、保水性を有し、かつ優れた印刷適性の塗工紙が得られる紙用塗工液組成物に関するものである。

## [従来の技術]

水性の紙用塗工液組成物は顔料、結合剤、及び各種の添加剤からなっている。従来結合剤としては一般にスチレン-アタジエン系共重合体ラテッ

クスを中心とした合成ゴム系水性分散体とカゼイン、澱粉、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の水溶性高分子物質が併用されている。

又顔料にはカオリナイトクレー、炭酸カルシウム等が用いられている。

結合剤として併用される水溶性高分子物質は、結合剤としてだけではなく、塗工液組成物に適度の粘度、流動性、保水性を付与する塗工液のレオロジーコントロール剤として作用し塗工操業性を良好なものとしている。

しかしながら、これらの水溶性高分子を結合剤として併用した場合、得られる塗工紙品質に悪影響を与える。例えば、これらの水溶性高分子が硬い高分子である為に、得られた塗工紙はグラビア印刷時にハイライト部での網点欠落(ミッドット)を生じ印刷美観を損ねる。また塗工乾燥時に塗工液内で移動し易くオフセット印刷時のモットリング発生の主たる要因である事が知られている。また印刷光沢の低下を招く事も知られている。また、これらの水溶性高分子を顔料結合剤として併用さ

れた場合、省エネルギー、ハンドリングの面にも悪影響を与える。すなわちこれらの水溶性高分子を溶解する際、多量の水を必要とし、塗工乾燥時の熱エネルギー低減のさまたげとなるばかりでなく、溶解時に加温あるいはアルカリ性物質の添加を必要とするこれらは省エネルギー化の支障となる。更に澱粉等の水溶性天然高分子物質の場合、腐敗の問題がある。

これらの問題点を解決する為、上記の水溶性高分子にかわるものとして従来より合成高分子を使用する試みがなされてきた。近年、カルボキシル基を多数有するポリマーの水性分散体からなるレオロジーコントロール剤が開発され、それを開示するものとして特開昭61-43607号公報、特開昭59-154133号公報等が知られている。これらは酸性側においては粘度が低いが、アルカリ性においてはポリマー粒子が速やかに膨潤あるいは溶解して適度の粘度を有するアルカリ可溶性共重合体ラテックスである。

本発明者らがこれらのレオロジーコントロール

剤を用いて紙用塗工液組成物の検討を行なったところ、塗工液の流動性、保水性において未だカゼイン、澱粉等に比べ劣っていることが明らかになった。

#### [発明が解決しようとする課題]

上述のとおり、紙用塗工液組成物として、カゼイン、澱粉等のレオロジーコントロール剤が有する粘度、流動性、保水性これらを用いない時に得られる塗工紙の良好な品質を両立させる事が本発明の目的である。

本発明者らは紙用塗工液組成物の品質を低下させないで流動性、保水性を改良すべく鋭意研究を行なった。

その結果、アルカリ可溶性共重合体ラテックスをセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩の存在下に重合する事によって上記の技術的課題が改善出来る事を見い出し、本発明を完成するに至った。

#### [課題を解決するための手段]

本発明は主成分としての顔料ならびに顔料結合

剤として下記アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)およびアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)とを含有してなる紙用塗工液組成物であつて、前記ラテックス(A)およびラテックス(B)の重量比が0.2:99.8~15:85の範囲であることを特徴とする紙用塗工液組成物を提供するものである。

#### アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)：

エチレン性不飽和カルボン酸 10~60重量%  
エチレン性不飽和カルボン酸エステル  
10~90重量%

およびこれらと共に重合可能な他のビニル単量体  
0~80重量%

から構成された単量体混合物 100重量部をセルロース誘導体および/またはポアクリル酸アルカリ金属塩 0.5~5重量部の存在下に共重合された共重合体ラテックス

#### アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)：

共役ジオレフィン 30~70重量%  
エチレン性不飽和カルボン酸

0.5~10重量%  
およびこれらと共に重合可能な他のビニル単量体  
20~69.5重量%  
で構成され単量体混合物を共重合させた共重合体ラテックス

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明のアルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)について説明する。

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)の製造に使用されるエチレン性不飽和カルボン酸として、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、ジカルボン酸の半エステルなどが挙げられ、中でも特にアクリル酸および/またはメタクリル酸が好ましく用いられる。エチレン性不飽和カルボン酸は10~60重量%であり、10重量%未満使用した場合には高い保水性を有する紙用塗工液組成物が得られない。またエチレン性不飽和カルボン酸を60重量%を超えて使用すると、乳化重合時に多量の凝固物が発生するばかりでなく、高い保水性を有

する紙用塗工液組成物が得られない。好ましくは20~40重量%の範囲で用いられる。

またエチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、たとえば炭素数1~4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルあるいは炭素数2~4でかつヒドロキシル基をもつアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが好適に用いられる。後者の具体例としてメタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどが挙げられる。これらの化合物は1種または2種以上用いられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステルの使用割合は10~90重量%、好ましくは20~80重量%である。10重量%未満であると重合中重合安定性が低下し、一方90重量%を超えると高い保水性を有する紙用塗工液組成物が得られない。

これらと共に重合可能な他のビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、バラメチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N

- メチロールアクリルアミド、N-ブトキシアクリルアミド、ダイアセトシアクリルアミドなどのアミド結合を有する共重合性不飽和化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのビニルシアン化合物；酢酸ビニル、ギ酸ビニル、アリルアセテート、メタアリルアセテートなどのモノオレフィン類；メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、トリビニルベンゼン、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールベンタアクリレートなどの多官能性単量体等が挙げられる。

これらの単量体は紙用塗工液組成物の保水性、粘度、流動性を適度に調整する為に、1種又は2種以上組み合せて用いられる。

これらの単量体は0~80重量%の範囲で用いられ、好ましくは1~40重量%、さらに好ましくは1~20重量%である。80重量%を超えて使用した

場合は充分高い保水性を有する紙用塗工液組成物が得られない。

上記単量体混合物の共重合時には、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の半合成品のセルロース誘導体で代表されるセルロース誘導体；ポリアクリル酸のアルカリ金属塩が用いられる。ロット間のばらつきの少なさ、取り扱いの容易さからヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸のアルカリ金属塩といった半合成品、合成品が好ましい。

これらセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩を上記単量体混合物の共重合時に使用することで、塗工紙物性を低下させないで、適度な粘度、適当な流動性、保水性を付与するもので、更に、本発明のアルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)とアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)との配合において著しい安定性が得られる。これらの効果は、セルロース誘導

体および／またはポリアクリル酸アルカリ金属塩を重合時に使用することで達成されるものであって、重合後の添加では目的とする効果が得られない。この改良に関する機構については、明確ではないが、これらのセルロース誘導体および／またはポリアクリル酸アルカリ金属塩は、アルカリ可溶性共重合体ラテックスが重合される際に重合開始剤によって高分子鎖が切断され、共重合される高分子に組み込まれる事により、高分子構造が変化しこれらのセルロース誘導体および／またはポリアクリル酸アルカリ金属塩を用いない場合、あるいは重合後に添加する後添加では得られなかつた上述の効果を付与するものと推察される。セルロース誘導体および／またはポリアクリル酸アルカリ金属塩の使用量は単量体混合物 100重量部に対して、0.5～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。使用量が0.5重量部未満であると上述した本発明の目的とする効果が得られず、一方5重量部を超えると重合時に多量の凝固物を発生する。

酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などがある。

かかるエチレン性不飽和カルボン酸は塗工液組成物のラテックスの粘度の安定化、機械的安定性を与えるもので、その使用量は0.5～10重量%、好ましくは1～8重量%であり、0.5重量%未満であると十分な粘度の安定化および機械的安定性が得られず、一方10重量%を超えると、塗工液組成物の粘度が上昇し操作性が低下し、その上塗工液組成物の塗膜の強度も低下し好ましくない。

これらと共に重合可能な他のビニル単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのアクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルエステル類またはヒドロキシアルキルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルな

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)を乳化重合する際には、後述のアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)のところで記述されている公知の乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、および重合法が用いられる。

次に、本発明のアルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)について説明する。

共役ジオレフィンとしては、例えは1,3-ブタジエン、イソブレン、2-クロル-1,3-ブタジエン、1-クロル-1,3-ブタジエンなどがあげられる。価格、入手の容易さから1,3-ブタジエンを用いるのが好ましい。共役ジオレフィンは、紙用塗工液組成物の塗膜に適度な弾性を与え、その使用量は30～70重量%、好ましくは35～65重量%であり、30重量%未満であると硬くてもろくなり、一方70重量%を超えると、塗膜がやわらかく、強度のないものとなる。

また、エチレン性不飽和カルボン酸としては、前記ラテックス(A)において用いられるものと同様であって、たとえばアクリル酸、メタクリル

酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などがある。

かかるエチレン性不飽和カルボン酸は塗工液組成物のラテックスの粘度の安定化、機械的安定性を与えるもので、その使用量は0.5～10重量%、好ましくは1～8重量%であり、0.5重量%未満であると十分な粘度の安定化および機械的安定性が得られず、一方10重量%を超えると、塗工液組成物の粘度が上昇し操作性が低下し、その上塗工液組成物の塗膜の強度も低下し好ましくない。

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)を乳化重合するには公知の乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤が用いられる。例えは乳化剤としては、アニオン性、ノニオン性、両性およびカチオン性乳化剤を使用することができ、アニオン性界面活性剤としては、例えは高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルфон酸塩、脂肪族スルファン酸塩などが挙げられる。またノニオン性界面活性剤としては通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。

両性界面活性剤としてはアニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルファン酸塩、りん酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第4級アンモニウム塩を持つものが挙げられる。

開始剤としては過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性開始剤、過酸化ベンゾイルなどの油溶性開始剤あるいはレドックス系開始剤のいずれでも使用できる。連鎖移動剤、キレート剤、無機塩なども乳化重合として公知のものが用いられる。

共重合は、たとえば単量体混合物の一括仕込みで行なわれる。しかし単量体混合物の一部を重合した後、次いでその残部を重合の進行に従って断続的にもしくは連続的に添加する方法でも良い。また、単量体混合物を重合の始めより連続的に添加する重合方法をとることもできる。

次に、顔料結合剤について説明する。

本発明の組成物の顔料結合剤成分においてはアルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)はカルボ

耐ブリスター性、インク着肉性が劣る。顔料100重量部に対して上記の割合で使用された時、紙用塗工液組成物の粘度、流動性、保水性がエアナイフコーナー、ロッドコーナー、ロールコーナー、ブレードコーナー等各種塗工機に適したものとなるよう調整可能であり、グラビア印刷、オフセット印刷あるいは洋紙、板紙等の各種印刷様式に適した塗工液組成物を与える。

本発明の紙用塗工液組成物に使用する顔料はクレイ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、酸化チタン、サチンホワイトなどの紙被覆用に一般に使用されている鉱物性顔料である。

更に一般に使用されている種々の配合剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニアの如きアルカリ性物質、更に顔料分散剤、蛍光染料や着色顔料などを任意に配合することもできる。

#### [実施例]

次に実施例を挙げて本発明を詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に

キシル基の一部または全部がアルカリで中和されたとき増粘剤として作用し、紙用塗工液組成物の粘度を上昇させると共に高い保水性を与えるものであるが、ラテックス(A)とラテックス(B)の重量比は0.2:99.8から15:85の範囲で使用することが必要である。好ましくは1:99から10:85である。

ラテックス(B)が前記範囲より多くなると、生成した塗工液の粘度、保水性が低くグラビア印刷紙用塗工液組成物として塗工した場合良好なグラビア印刷適性が得られず、一方ラテックス(A)が前記範囲より多くなると、塗工液の増粘効果が著しくなり操作性に支障をきたす。また、良好な紙面強度を有する塗工紙が得られない。

本発明の塗工液組成物においては、前記ラテックス(A)およびラテックス(B)からなる顔料結合剤を顔料100重量部に対して3~20重量部配合して使用されるが、好ましくは5~18重量部である。該使用量が3重量部未満では紙面強度が低く、一方20重量部を超えるとグラビア印刷適性、

制約されるものではない。なお「部」は重量基準である。

実施例で用いる試験方法を以下に示す。

#### 1. 紙塗工用組成物について

①pH

②粘度

BM型粘度計(60rpm, NO.4スピンドル)により初期粘度を測定した。

③高剪断粘度

ハーキュレス・ハイシェア・ビスコメーター(4400rpm, Eボブ)により測定した。

④保水性

浸透発色法により測定した。具体的には水によって発色する染料を濾紙の片面にまぶし、その面を上にして、紙塗工用組成物の表面に静置する。この組成物の水分が毛管浸透により濾紙上面に達し、染料に触れると染料が発色する。塗工用組成物の表面に濾紙を置いてから、発色するまでの時間を計測する。数字の大きいほど保水性が良好である。

## 2. 塗工紙について

### ドライ強度（接着強度の指標）

R I 印刷機で印刷したときのピッキングの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。点数の高いものほど、ドライ強度が良好である。測定回数6回の平均値で示す。

### ウェット強度（耐水性の指標）

R I 印刷機で湿し水を与えたときのピッキングの程度を肉眼で判定し、5段階で評価した。点数の高いものほど、ウェット強度が良好である。測定回数6回の平均値で示す。

### 白紙光沢

塗工紙表面を村上式光沢度計を使用し、75°の測定角で測定した。白紙光沢値は、数値の大きい方が良好である。

### 印刷光沢

R I 型印刷機を用い、市販のオフセット印刷用紅インクを 0.4cc 使用して、1回ベタ印刷を行い、1昼夜室温で放置し、この試験紙表面を村上式光沢度計を使用し、75°の測定角で測定した。印刷

同様の方法にて表-1の組成で重合を行ない共重合体ラテックス (b) ~ (m) を得た。

### (2) アルカリ不溶性共重合体ラテックス (B) の製造

オートクレーブに水 200部、スチレン52部-ブタジエン33部-メチルメタクリレート12部-イタコン酸3部よりなる表2に示したアルカリ不溶性共重合体ラテックス (B) の単量体混合物 100部、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム 0.2部、過硫酸カリウム 1.5部、t-アミノ酸メチルカブタン 0.6部を入れ、60°Cで反応を開始した。20時間加熱攪拌してほぼ重合は完結し、共重合体ラテックス Aを得た。

同様にして共重合体ラテックス B~Eを得た。

### (3) アルカリ可溶性共重合体ラテックス (A) とアルカリ不溶性共重合体ラテックス (B) のブレンド調製

(1), (2) で得られた共重合体ラテックス (A), (B) を表3に示した割合でブレンド調製し、ブレンド系 (i) ~ (XXV) を得た。これを用いて塗

光沢値は、数値の大きい方が良好である。

### ミスドット率（グラビア印刷適性の指標）

大蔵省印刷局式グラビア印刷試験機を用いて試験片を印刷する。図版として網点グラビアを使用する。発生したミスドットの数が、全網点数に占める割合で定義し、%で表示した。数値が小さいもの程良好である。

### (1) アルカリ可溶性共重合体ラテックス (A) の製造

オートクレーブに水 200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1部および過硫酸ナトリウム 0.5部を仕込んだ。その後オートクレーブを 60°C に加熱し、表1に示した組成のアルカリ可溶性共重合体ラテックス (A) の単量体混合物 100部とセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩に水を加え 100部とした水溶液を 1 時間にわたって、オートクレーブ内へ連続的に添加し、更にその後 2 時間反応を行ない、重合をほぼ完結させ、アルカリ可溶性共重合体ラテックス (a) を得た。

工液物性、塗工紙物性評価を行なった。尚比較のため、水溶性高分子を共重合体ラテックス (A) 重合時に使用せず、ブレンド時に後添加したブレンド系 (XXvi) として示したがラテックス粘度が経時に上昇し最終的にクリーム状となり実用に供せなかった。

### (4) 紙用塗工液組成物の調製

#### (i) グラビア印刷紙用塗工液組成物

(3) でブレンドした共重合体ラテックスを用いて下記の配合処方 [I] によりグラビア印刷紙用塗工液組成物を調製した。

#### 配合処方 [I]

(部)

#### クレー

(H T クレー、エンゲルハーフ社製) 100

分散剤 (アロンT-40、東亜合成化学製) 0.2

ラテックス (固形分として) 7.0

水 (固形分 60% になるように添加した)

その後、これらの塗工液組成物を水酸化ナトリウム水溶液で pH を約 9.5 にした。

尚、比較の為ラテックスと水溶性高分子をバインダーとして併用しグラビア印刷紙用塗工液組成物を調製した。

## (ii) 板紙用塗工液組成物

(3) でブレンドした共重合体ラテックスを用いて下記配合処方 [II] により、板紙用塗工液組成物を調製した。

## 配合処方 [II]

クレー (ウルトラホワイト-90、 エンゲルハーツ社製)	65部
炭酸カルシウム (タマパールT222H、 奥多摩工業社製)	30部
二酸化チタン	5部
共重合体ラテックス (固体分換算量)	17部
分散剤 (アロンT-40東亜合成化学製)	0.2部
水 (全固体分が60%になるような相当量を添加)	
その後、これらの塗工液組成物を水酸化ナトリウム水溶液でpHを約9.5にした。	

上記の2種の配合処方により塗工液を作成し、所定の試験を行なった。

## 比較例1～3

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)の単量体組成、セルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩が本発明の範囲からはずれた例であり、塗工液物性において、実施例に比べ劣っている。比較例1はセルロース誘導体もポリアクリル酸金属塩も用いない場合で、保水性において劣る。比較例2はメタクリル酸が過少であり、粘度並びに保水性が不充分である。比較例3はメタクリル酸が過大であり、粘度、ハーキュレス粘度が大き過ぎる。

## 比較例4、5

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)の単量体組成を本発明の範囲をはずれる用い方をしたもので、塗工液物性は良好であるが、塗工紙物性において劣っている。比較例4は特にグラビア印刷適性が劣っており、比較例5は特に接着強度が劣っている。

## 比較例6、7

共重合体ラテックス(A)、(B)の混合割合

## (5) 塗工紙の作成

各組成物を塗被原紙上に塗工量が片面15±0.5g/m<sup>2</sup>となるように電動式ブレードコーティング(熊谷理機社製)で塗工し、ギアーオーブンにて140℃、20秒で乾燥した。得られた塗工紙をカレンダー処理し、光沢を付与し、所定の試験を行なった。

## (6) 塗工液組成物、塗工紙物性評価

表4に実施例、比較例の塗工液組成物、塗工紙の評価結果を示した。以下に各実施例、比較例について説明する。

## 実施例1～4

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)の単量体組成を本発明の範囲内で変量した場合で、いずれの場合もグラビア印刷紙用塗工液、塗工紙として良好な物性を示している。

## 実施例5

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)の単量体組成を本発明の範囲で変えたもので、より一層優れたグラビア印刷適性を示す。

が本発明の範囲をはずれた場合で、比較例6は(A)が過少の場合であり、塗工液の粘度、保水性が低過ぎ、得られた塗工紙もグラビア印刷適性において劣っている。比較例7は(A)が過多の場合であり、塗工液の粘度、ハーキュレス粘度が高過ぎ、得られた塗工紙も接着強度において劣っている。

## 実施例6～10

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)のセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩、単量体組成を本発明の範囲で変量したもので良好な塗工液、塗工紙物性を示す。

## 実施例11、12

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)の単量体組成を本発明の範囲で変量したもので良好な塗工液、塗工紙物性を示す。

## 比較例8、9

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)のセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩、単量体組成を本発明の範囲をはず

れて用いた場合で、比較例8はセルロース誘導体もアクリル酸アルカリ金属塩も用いない場合、比較例9はスチレンを過多使用した場合であるが、いずれも塗工液の保水性が劣る。

#### 比較例10, 11

アルカリ不溶性共重合体ラテックス(B)の単量体組成を本発明の範囲をはずれて用いた場合で、塗工液物性は良好であるが、塗工紙物性において劣る。比較例10では接着強度、光沢において劣る。

比較例11では特に耐水性が劣る。

#### 比較例12, 13

共重合体ラテックス(A), (B)の混合割合が、本発明の範囲をはずれた場合で、比較例12は(A)が過少の場合で、塗工液の粘度、保水性が低過ぎる。比較例13は(A)が過多の場合で、塗工液の粘度、ハーキュレス粘度が高過ぎる。

#### 比較例14, 15

アルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)としてセルロース誘導体もポリアクリル酸アルカリ金属塩も用いずに重合して得られたものを用い、重

合時に使用すべき量のセルロース誘導体を塗工液調製時に後添加した例が比較例14である。またアルカリ可溶性共重合体ラテックス(A)を使用せず代りにセルロース誘導体を塗工液調製時に後添加した例が比較例15である。

比較例14では重合時にセルロース誘導体および/またはポリアクリル酸アルカリ金属塩を使用した場合と異なり、比較例1とほぼ同一の塗工液、塗工紙物性を示し保水性において劣る。

比較例15ではセルロース誘導体をラテックスと共にバインダーとして併用した場合で、塗工液物性においては優れるもののグラビア印刷適性において劣る結果となっている。

表1. アルカリ可溶性共重合体ラテックス

単量体組成(部)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)*	(k)	(l)	(m)
アクリル酸エチル	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	30	20
メタクリル酸	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	5	70
メタクリル酸メチル	10	10	10					9	10	10	45		
スチレン					10								40
アクリルアミド						10							
酢酸ビニル							10						
アクリロニトリル								10					
エチレングリコールジメタクリレート									1				
カルボキシメチルセルロース (第一工業製薬、セロゲン-PR)	1				1	1	1	1	0	7	1	1	1
ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル 化学製、ダイセルHEC SP-200)		1											
ポリアクリル酸ナトリウム (東亜合成化学工業製、アロンA10SL.)			1										

\* ラテックス中に凝集物が多量に発生

表2. アルカリ不溶性共重合体ラテックス

	A	B	C	D	E
単量体組成(部)					
ブタジエン	33	45	62	25	75
スチレン	52	30	18	63	11
メタクリル酸メチル	12	12	17	10	10
アクリロニトリル	0	10	0		
イタコン酸	3	3	1	2	3
アクリル酸	0	0	2	0	1

表3. 共重合体ラテックス(A) (B) のブレンド系

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)	(xii)
アルカリ可溶性 共重合体 ラテックス(A)	(a)	(d)	(f)	(h)	(i)	(k)	(l)	(d)	(d)	(d)	(h)	(h)
アルカリ不溶性 共重合体 ラテックス(B)	A	A	A	A	A	A	C	D	E	A	A	
ブレンド比	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	5/95	0.1/99.9	20/80	
	(xiii)	(xiv)	(xv)	(xvi)	(xvii)	(xviii)	(xix)	(xx)	(xxi)	(xxii)	(xxiii)	(xxiv)
アルカリ可溶性 共重合体 ラテックス(A)	(a)	(b)	(c)	(e)	(g)	(i)	(m)	(c)	(c)	(c)	(c)	(c)
アルカリ不溶性 共重合体 ラテックス(B)	B	B	B	B	B	B	A	C	D	E	B	A
ブレンド比	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	2/98	0.1/99.9	20/80
											2/98	0/100
注1 アルカリ可溶性共重合体ラテックス(i)の単量体 100重量部に対して1部に相当する量のCMC(セロゲンPR)をブレンド時に添加。												
注2 アルカリ不溶性共重合体ラテックス(C) 単独の場合。												
注1 (XXVI) (XXVII) 注2 (注1) (注2)												

## 備考

注1 アルカリ可溶性共重合体ラテックス(i)の単量体 100重量部に対して1部に相当する量のCMC(セロゲンPR)をブレンド時に添加。

注2 アルカリ不溶性共重合体ラテックス(C) 単独の場合。

表4. 塗工液物性, 塗工紙物性(その1)

## (i) グラビア印刷紙用塗工液組成物

		実 施 例					比 較 例								
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	注1 14	注2 15
共重合体ラテックス		(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(viii)	(v)	(vi)	(vii)	(ix)	(x)	(xi)	(xii)	(v)	(xxvii)
塗工液物性	粘度 (CP)	1670	1720	1750	1680	1700	1200	820	4300	1710	1690	430	6280	1210	1700
	ハーキュレス粘度(CP)	36	35	37	32	35	35	28	68	36	36	18	84	35	36
	保水性 (sec)	78	85	76	78	87	48	23	76	84	86	17	160	49	90
塗工紙物性	ミスドット (%)	2.0	2.1	1.9	2.0	1.5	2.0	1.9	1.8	3.5	1.0	2.4	1.5	2.1	3.0
	ドライビック (0~5)	3.8	3.9	3.7	3.8	4.6	3.7	3.6	3.2	2.8	1.0	4.0	2.0	3.7	4.6

備考  
 注1) 塗工液組成物にCMC(セロゲンPR)をアルカリ可溶性共重合体ラテックス(i)の単量体組成物100重量部に対して1部に相当する量を添加した。

注2) 塗工液組成物にCMC(セロゲンPR)を顔料100重量部部に対して0.3重量部添加した。

表4. 塗工液組成物, 塗工紙物性(その2)

## (ii) 板紙用塗工液組成物

		実 施 例							比 較 例						
		6	7	8	9	10	11	12	8	9	10	11	12	13	
共重合体ラテックス		Xiii	Xiv	Xv	Xvi	Xvii	XX	XXi	Xviii	Xix	XXii	XXiii	XXiv	XXv	
塗工液物性	粘度 (CP)	680	700	670	720	690	660	670	540	480	680	670	260	3470	
	ハーキュレス粘度(CP)	26	27	26	28	27	26	27	24	2	27	26	14	56	
	保水性 (sec)	56	58	54	59	56	54	55	38	30	56	57	11	94	
塗工紙物性	ドライ強度 (0~5)	5.0	5.0	6.0	5.0	5.0	4.5	4.0	4.9	4.9	2.5	2.8	5.0	4.0	
	ウェット強度 (0~5)	4.3	4.4	4.5	4.6	4.5	4.8	4.0	4.0	4.1	3.7	2.0	4.4	3.5	
	白紙光沢 (%)	43	44	43	42	43	40	45	43	43	37	46	41	46	
	印刷光沢 (%)	72	73	73	72	74	70	74	73	72	65	74	73	69	

[発明の効果]

以上記載から明らかなように本発明の紙用塗工液組成物は、各種塗工法にあった粘度、ハーキュレス粘度に調製可能であり、保水性に優れる。また得られた塗工紙も優れた印刷適性を示す。

従って、本発明は優れた紙用塗工液組成物を提供するものである。

出願人 日本合成ゴム株式会社

代理人 館野公一